



AUSLEGESCHRIFT

1 164 645

Internat. Kl.: B 29 d

Deutsche Kl.: 39 a3 - 7/24

Nummer: 1 164 645

Aktenzeichen: G 24451 X / 39 a3

Anmeldetag: 2. Mai 1958

Auslegungstag: 5. März 1964

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoff-Folien, insbesondere des Schrumpfvormögens und der bleibenden Klarheit, bei welchem filmbildende Polyalkylene oder deren Pfropf- oder Mischpolymerisate stranggepreßt und die so gebildete Rohfolie abgekühlt, gestreckt und anschließend einer vernetzenden Behandlung durch Bestrahlung, vorzugsweise mit Elektronen, unterworfen wird.

Polyalkylene, wie z. B. Polyäthylen, werden in starkem Maße für Behälter, Verschlüsse und Verpackungsmaterialien verwendet, jedoch wird die mangelnde Durchsichtigkeit und die gegenüber anderen Folien opake Beschaffenheit als Nachteil angesehen. Darüber hinaus haben Polyäthylen und alle anderen aus Polyalkylenen, deren Pfropf- oder Mischpolymerisaten hergestellten Folien nur eine verhältnismäßig geringe Schrumpfkraft, die insbesondere nur in einer Richtung wirkt. Dieses ist z. B. beim Verpacken von Fleischstücken oder anderen Lebensmitteln nachteilig, da die mangelnde Schrumpfkraft bei dem durch Wärmeeinwirkung zum Schrumpfen gebrachten Schrumpfbeutel Falten erzeugt; dieses und die geringe Durchsichtigkeit verringern die Verkaufsfähigkeit.

Zur Erzielung durchsichtiger Folien wurde bereits vorgeschlagen, Polyäthylen auf seinen bei etwa 105 bis 125° C liegenden Umwandlungspunkt zu erwärmen und danach abzuschrecken. Hierbei wird als Umwandlungspunkt oder kristalliner Schmelzpunkt diejenige vom Molekulargewicht abhängige Temperatur bezeichnet, bei welcher das Polyäthylen weich und durchsichtig wird; z. B. beträgt bei einem Molekulargewicht von 20 000 die Umwandlungstemperatur etwa 110° C. Derart behandelte Polyalkylene ergeben jedoch keine gleichbleibend durchsichtigen Folien; insbesondere geht die Durchsichtigkeit verloren, wenn die Folie später wieder erwärmt und danach langsam abgekühlt wird, wie es beispielsweise für Schrumpfpackungen oder sogar nur beim Verschweißen oder Sterilisieren notwendig ist. Die Schrumpfkraft wurde durch diese Verfahren überhaupt nicht verbessert.

Nach einem anderen Verfahren ist es bekannt, durch Strecken der Folie die Durchsichtigkeit zu verbessern. Auch hier ist die Durchsichtigkeit nicht von Dauer und verschwindet bei späterer Wärmeeinwirkung. Die Schrumpfkraft ist verhältnismäßig gering und wirkt im wesentlichen nur in einer Richtung.

Es ist zwar bereits bekannt, die Wärmebeständigkeit von Kunststoffen, z. B. von Polyäthylenflaschen, durch Bestrahlung mit Alpha-, Beta- oder Gamma-

Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoff-Folien

Anmelder:

W. R. Grace & Co., Cambridge, Mass. (V. St. A.)

Vertreter:

Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J.-D. Frhr. v. Uexküll,
Patentanwalt,
Hamburg-Hochkamp, Königgrätzstr. 8

Als Erfinder benannt:

William Charles Rainer, Barrington, R. I.,
Edward Macarthur Radding, Winnetka, Ill.,
Joseph J. Hitov, Levittown, Pa.,
Arthur William Sloan, Washington, D. C.,
William Dorsey Stewart, Alexandria, Va.,
William George Baird jun., Winchester, Mass.,
Carl Arthur Lindstrom jun., Arlington, Mass.,
Arthur Lyman Besse jun., Weston, Mass.,
Donald Joseph d'Entremont, East Boston, Mass.
(V. St. A.)

2

strahlen oder mit Neutronen zu verbessern, oder Bandmaterial zu bestrahlen und anschließend in einem Ofen zu recken, wobei das Material durchsichtig wird. Jedoch erhält man nach diesen Verfahren keine Folien, die bei nochmaligem Erwärmen — wie es beim Verpacken mit Schrumpffolien erforderlich ist — ihre Klarheit beibehalten und eine genügend große Schrumpfkraft besitzen, um sich glatt, klar und stramm um das zu verpackende Gut, insbesondere Lebensmittel, legen.

Ferner ist es bekannt, eine durch Aufblasen biaxial gestreckte Schlauchfolie einer Koronaentladung auszusetzen, um die Folienoberfläche bedruckbar zu machen.

Zweck der Erfindung ist es, ein verbessertes Folienmaterial zu schaffen, welches eine starke Schrumpfkraft vorzugsweise in biaxialer Richtung aufweist, bleibend durchsichtig ist, und auch während und nach der Verarbeitung bleibend kristallklar ist. Darüber hinaus werden alle anderen Eigenschaften beibehalten oder verbessert, wie z. B. erhöhte Reißfestigkeit bei höherer Temperatur, geringere Schrumpftemperatur, große Dichte, Biegsamkeit und Zähigkeit bei tieferer Temperatur. Weiterhin werden die Siegeleigenschaften

409 537/531

ten und die Selbsthaftung der Folien bedeutend verbessert, ausgezeichnete Werte für die Wasserdampfdurchlässigkeit erhalten und ein derart gleichmäßiges Schrumpfen ermöglicht, daß die geschrumpfte Folie die gleiche geometrische Gestalt, jedoch mit kleineren Abmessungen als die Ausgangsfolie vor dem Schrumpfen besitzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoff-Folien, insbesondere des Schrumpfvormögens und der bleibenden Klarheit, bei welchem filmbildende Polyalkylene oder deren Pfropf- oder Mischpolymerisate stranggepreßt, der so gebildete Rohfilm abgekühlt, gestreckt wird und anschließend einer vernetzenden Behandlung durch Bestrahlung unterworfen wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die so behandelte Folie nochmals aus einem warmen Bad heraus biaxial gestreckt und vor Nachlassen der Streckspannung gekühlt wird. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die abgeschreckte und in einer Richtung gestreckte oder durch Aufblasen biaxial gestreckte und gekühlte Rohfolie in Schlauchform der Bestrahlung und nochmaligen Streckung zugeführt wird, wobei weiterhin die Bestrahlung mit Elektronen in einer Dosis von $2 \cdot 10^6$ bis $100 \cdot 10^6$ REP vorzugsweise bei Zimmertemperatur erfolgt.

Hierbei ist es gleichgültig, ob zur Bestrahlung elektromagnetische Strahlen (wie z. B. UV-Strahlen, Betastrahlen oder Röntgenstrahlen) oder Korpuskularstrahlen (wie z. B. Elektronen- oder Gammastrahlen) verwendet werden. Die Mindestdosis für die erfindungsgemäße Bestrahlung liegt bei $2 \cdot 10^6$ REP und kann bis zu $100 \cdot 10^6$ REP reichen. Hierbei ist 1 REP als Abkürzung für »Röntgen equivalent physical« die Einheit der nuklearen Strahlung, die zur Erzeugung von $1,61 \cdot 10^{12}$ Ionenpaaren in 1 g Zellstoff 93 erg benötigt. Eine REP-Einheit entspricht etwa der von einem Röntgenstrahl der Stärke 1 r je Gramm Zellstoff verbrauchten Energie.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Bestrahlung unterhalb der Erweichungstemperatur, wobei die Bestrahlung vorzugsweise so lange durchgeführt wird, bis diese Temperatur merklich ansteigt. Darüber hinaus sind Temperatur und Zeitdauer für die Bestrahlung nur insofern von Bedeutung, als überhaupt freie Radikale gebildet werden, damit eine Vernetzung der Moleküle erfolgt. Allgemein ist eine Bestrahlung zwischen 0 und 110°C möglich.

Das Kühlen und Strecken der Rohfolie vor dem Bestrahlen kann auf an sich bekannte Weise durch Abschrecken und anschließendes Strecken oder durch die an sich bekannte Blasenstreckung mittels eingeführter Druckluft und anschließender Kühlung erfolgen. Die erfindungsgemäße Streckung nach der Bestrahlung kann auf jede bekannte Art durchgeführt werden, wobei das Aufblasen einer schlauchförmigen Folie wegen der biaxialen Streckung bevorzugt wird, da das biaxial orientierte Material in beiden Streckrichtungen schrumpft.

Durch die Bestrahlung wird die wasserklare Durchsichtigkeit zu einer wesenseigenen physikalischen Eigenschaft des Polyäthylens, die durch späteres Erwärmen und Wiederabkühlen nicht mehr verloren geht. Weiterhin erhält das Material dadurch auch eine größere Festigkeit, die beim späteren Strecken, insbesondere mittels einer Blase von Vorteil ist. Ein derart behandeltes, also bestrahltes Material läßt sich beim späteren Strecken mittels einer Blase ohne Reißbildung bis zu 500% dehnen.

Es hat sich als besonders vorteilhaft gezeigt, wenn die bestrahlte Rohfolie in erwärmtem Zustand in zwei zueinander senkrechten Richtungen gestreckt und vor dem Nachlassen der Streckspannung abgekühlt wird. Insbesondere wird der Schlauch mittels eingeführter Druckluft mindestens auf den vierfachen Wert des ursprünglichen Schlauchdurchmessers und in der Längsrichtung durch Streckwalzen mindestens auf das Doppelte gestreckt. Bei dieser zweiten Streckung nach dem Bestrahlen ist es vorteilhaft, die biaxiale Streckung mittels einer Blase und in einem Bad mit inerter Flüssigkeit durchzuführen. Zusätzlich kann noch eine weitere Längsstreckung durch die verschiedene Geschwindigkeit der den Schlauch transportierenden Walzen erfolgen, indem das Walzenpaar, welches die Luft- oder Strömungsmittelblase abquetscht, schneller läuft als die Zuführungswalzen.

Selbstverständlich kann der so hergestellte Film noch ein weiteres Mal bestrahlt und die Bestrahlung und Streckung mehrmals wiederholt werden. Dadurch erhält man eine schrumpffestere oder eine nicht vorzeitig schrumpfende Folie.

Durch das Strangpressen, Kühlen und Strecken erhält die Rohfolie die zur weiteren Handhabung notwendige Form, wobei das Abschrecken bevorzugt wird, da die Behandlungsgeschwindigkeit heraufgesetzt und Zeit und aufwendige Vorrichtungen eingespart werden. Die vernetzende Behandlung durch Bestrahlen dient zur innermolekularen Festigkeit der Folie durch Vernetzung der einzelnen Makromoleküle, ohne welche die weitere starke Streckung gar nicht möglich wäre. Die bis zu 900% erfolgende Streckung nach der Bestrahlung ist für das gute Schrumpfvormögen der Folie verantwortlich. Das Kühlen unter Spannung ist deshalb von Vorteil, weil dadurch ein Nachlassen der beim Streckausrichten erzeugten Spannung gestattet wird, ohne daß die Folie vorzeitig schrumpft.

Die Eigenschaften eines erfindungsgemäß behandelten Polyäthylens gegenüber normalem Polyäthylen sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt. Als Ausgangsmaterial diente in beiden Fällen ein hochdruckbeständiges, verzweigtes Kettenpolyäthylen mit einem Schmelzindex von 1,8 und einem mittleren Molekulargewicht von etwa 20 000. Beide Proben hatten eine Dichte von 0,916 und ließen sich bei einer Folienstärke von 0,01 mm zu $10\,840 \text{ cm}^2$ je Kilogramm ausziehen.

Tabelle I

| Eigenschaft | Abgeschrecktes, bestrahltes, gerecktes Polyäthylen | Normales Polyäthylen |
|---|--|----------------------|
| Reißfestigkeit bei 22°C (kg/cm^2) | 350 bis 1260 (gewöhnlich 560 bis 1120) | 94,5 bis 175 |
| Reißfestigkeit bei 93°C (kg/cm^2) | 105 bis 210 | 7 bis 14 |
| Dehnbarkeit (%) | 100 bis 200 | 50 bis 600 |

| Eigenschaft | Abgeschrecktes, bestrahltes, gerecktes Polyäthylen | Normales Polyäthylen |
|--|--|----------------------|
| Siegelfähigkeit (0° C) | 150 bis 300 (und darüber) | 100 bis 150 |
| Schrumpfung bei 96° C (%) | 20 bis 55 | 0 bis 60 |
| Schrumpfkraft bei 96° C (kg/cm²) | 7 bis 35 | 0 bis 0,7 |
| Durchsichtigkeit (% Trübung) | 2,5 bis 6,0 | 30 |
| Glanz (% diffuse Reflexion) | 0,5 bis 1,0 | 2,0 bis 3,0 |
| Naßdampfdurchlässigkeit (g/24 h/1000 cm²/atm/0,01 mm) | 4,3 bis 4,7 | 4,7 |
| Sauerstoffdurchlässigkeit (ml/24 h/m²/atm/0,01 mm) | 15 240 | 22 860 |

Als Schrumpfkraft oder -spannung wird die auf eine bestimmte Temperatur bezogene Kontraktionskraft oder gemessene Spannung eines in einer Richtung eingespannten Materials beim Erwärmen auf die festgelegte Temperatur bezeichnet.

Überraschenderweise ist die erfindungsgemäß ausgerichtete Polyäthylenfolie biegsamer als gewöhnliches Polyäthylen, obwohl zu erwarten wäre, daß die durch die Streckung erzeugte verstärkte Ausrichtung und die durch die Bestrahlung erzeugte verstärkte Querverbindung das Polyäthylen brüchiger machen würden. Die neuartige Folie reißt längs einer beliebigen Falzlinie, so daß Verpackungen leichter geöffnet werden können. Auch kann die zum Einwickeln erforderliche Folienstärke wegen der größeren Reißfestigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verbesserten Polyäthylenfolie verringert werden; beispielsweise genügt jetzt eine 0,038 mm starke Folie statt einer üblichen 0,076 mm starken Polyäthylenfolie. Die neuen Folien schrumpfen gleichmäßiger und bilden nicht mehr die bislang typischen Falten. Sie können sehr gut für mehrschichtige Folien verwendet werden, und beim Anbringen von Etiketten oder beim mehrschichtigen Siegeln können keine Löcher in die Folie gebrannt werden. Sie lassen sich mit stärkeren oder merklich höher erweichenden Materialien zusammenschweißen. Da die neue Folie bei hohen Temperaturen zwar klebrig wird, aber noch siegelfähig ist, kann sie mit allen möglichen verschiedenen dicken Materialien mit verschiedenem Erweichungspunkt verschweißt werden.

Obwohl erfindungsgemäß jedes durch Bestrahlung vernetzbare Polyolefin verwendet werden kann, wird Polyäthylen bevorzugt, da es sich leichter als herkömmliches Polyäthylen und sehr schnell versiegeln läßt. Beispielsweise schrumpft eine erfindungsgemäße Polyäthylenfolie bei 96° C in jeder Richtung um 30 bis 60% und erzeugt Schrumpfkraft zwischen 7 und 35 kg/cm². Die vor der Ausrichtung etwa 0,1 bis 1,5 mm und vorzugsweise 0,15 bis 0,63 mm dicke Polyäthylenfolie hat nach der Ausrichtung eine Stärke von 0,006 bis 0,1 mm und vorzugsweise von 0,01 bis 0,04 mm, wobei der Polyäthylenschlauch im allgemeinen 30 bis 305 mm breit ist und sich nach dem zweidimensionalen Strecken im allgemeinen um 100 bis 900% verbreitert.

Als Ausgangsmaterial können normale Polyäthylene mit geringer Dichte oder andere feste Polyäthylene mit einem Molekulargewicht von 7000 bis 35 000 eingesetzt werden, wie Hochdruck- oder Niederdruckpolyäthylen mit beliebiger Dichte. Man kann auch zur wirksameren Bestrahlung oder Verbesserung der Eigenschaften Polyäthylene mit höherem Gehalt an Vinyliden, Vinyl und Vinylen usw. als üblich zu-

setzen. Auch geringe Zusätze vor der Bestrahlung an z. B. Ketonen, wie Benzophenon, oder anderen Ultraviolettensensibilisatoren sind möglich. Statt des bevorzugten festen Polyäthylens kann auch von festem Polypropylen, von Mischpolymeren aus Äthylen und Propylen oder aus Äthylen mit geringen Mengen (z. B. 5%) Isobutylen, Amylen, Acetylen, Butadien, Buten-1 und Buten-2 oder von Block-Mischpolymeren von Polyäthylen mit geringen Mengen (z. B. 5%) Polyisobutylen ausgegangen werden. Auch können Pfropfpolymeren des Polypropylens oder Polyäthylens mit Monomeren wie Acetylen, Butadien, Butylen, Äthylen oder Propylen verwendet werden.

Die Bestrahlungszeit selbst ist nicht kritisch, vielmehr kommt es lediglich darauf an, daß eine genügende REP-Dosis verabreicht wird; ebenso kann auch die Spannung in weiten Grenzen schwanken, obwohl für eine schnelle Bestrahlung eine hohe Spannung von beispielsweise 0,75 bis 6 MV oder mehr empfohlen wird. Die gewünschte REP-Dosis ergibt sich durch geeignete Kombination von Behandlungszeit, Spannung und Strahlstärke. Im allgemeinen reicht eine Bestrahlungsdosis von 6 bis 75 und von 8 bis 20 Millionen REP aus, wobei die Dosis so abgestimmt sein soll, daß eine schwache Vernetzung erhalten wird, damit das bestrahlte Polyäthylen beim anschließenden Erwärmen bis etwa zur Vicat-Erweichungstemperatur des entsprechenden unbestrahlten Polyäthylens merklich verformt werden kann. Bei zu starker Bestrahlung geht diese Verformbarkeit verloren, und die Reißfestigkeit nimmt ab, während bei schwacher Dosis nicht die für hohe Temperaturen erforderliche Reißfestigkeitszunahme erzielt und das nachfolgende Recken erschwert wird. Die Bestrahlung erfolgt bei einer beliebigen Temperatur unterhalb des Wertes, bei dem die mechanische Festigkeit von Polyäthylen beeinflußt wird, beispielsweise bei Temperaturen bis zu 60° C. Aus wirtschaftlichen Gründen wird Zimmertemperatur bevorzugt, jedoch ergibt sich bei höheren Temperaturen eine etwas größere Wirksamkeit.

Das erfindungsgemäße Strecken des bestrahlten Materials erfolgt vorzugsweise in zwei Richtungen, wobei bei normalem Polyäthylen geringer Dichte (nicht mehr als 0,920) in der Regel auf 90 bis 102° C erhitzt wird, obwohl auch Temperaturen bis herab zu 65° C möglich sind. Die Streckung beträgt in Querrichtung 100 bis 900% und in Längsrichtung 100 bis 700% des ursprünglichen, ungestreckten Rohfilmschlauhes. Schlauchförmiges Polyäthylen kann im Wasserbad von 88 bis 102° C zwischen zwei Förderwalzen geführt und anschließend zwecks Ausbildung im Bad und bis zu den darüber angeord-

neten Abquetschwalzen mit Luft oder Gas oder einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, zu einer Blase aufgeweitet werden. Vor den Abquetschwalzen wird die Blase mit Luft auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Polyäthylenschlauch kann schnell oder langsam z. B. mit einer Geschwindigkeit von 0,3 bis 12 m/Min. in das Bad gefördert werden.

In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine Schemadarstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung einer abgeschreckten Rohfolie und

Fig. 2 eine Schemadarstellung des Verfahrens unter Verwendung einer aufgeblasenen Schlauchfolie.

Gemäß Fig. 1 wird Rohpolyäthylen von einer Strangpresse 2 bei 138 bis 160° C durch eine Ringdüse in einer Matrice 4 zu einem weichen Kunststoffschlauch 6 gepreßt. Der Schlauch wird mittels Walzen 10 nach unten in ein Bad 8 gepreßt und abgeschreckt, wobei der Rohfilm mit einer gegenüber der Düsenaustrittsgeschwindigkeit im allgemeinen um 100 bis 300% größeren Geschwindigkeit abgezogen wird. Über die Leitungen 14 und 15 wird im neugebildeten Schlauch eine Flüssigkeit 12 umgewälzt. Durchmesser und Wandstärke des gebildeten Schlauches hängen von den Abmessungen und der Form der Düse, der Flüssigkeitssäule und dem Druck im Schlauchinnern, der Durchtrittsgeschwindigkeit des Polymers durch die Düsenaustrittsöffnung und der Geschwindigkeit ab, mit der der Schlauch von den Klemmwalzen abgezogen wird. Die Wandstärke dieses Rohfilmes liegt etwa zwischen 0,102 und 1,52 mm, während der Durchmesser beliebig, z. B. zwischen 13 und 305 mm gewählt werden kann.

Der flachgedrückte Schlauch bzw. das Band 16 wird über Förderwalzen 18 in eine Kammer 20 mit einem Elektronenerzeuger 22 gefördert und über Umlenkrollen 24 mehrmals durch den Elektronenstrahl 26 des Elektronenbeschleunigers hindurchgeleitet. Die etwa 4 bis 27° C warme Kammer 20 kann ein Betongehäuse sein, um das Bedienungspersonal vor eventueller Streustrahlung zu schützen. Das bestrahlte Band wird mittels Förderwalzen 28 in ein heißes Wasserbad oder inertes Flüssigkeitsbad 30 (88 bis 102° C) im Reck- oder Strecktank 46 geleitet. Zwei mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2,4 bis 12 m/Min. umlaufende Walzen 32 führen das Band zu zwei über dem Bad angeordneten und mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 6 bis 24 m/Min. umlaufenden Abquetschwalzen 34. Zwischen dem Spiegel des heißen Bades und den Abquetschwalzen 34 wird der Schlauch zu einer Blase 38 aufgeblasen, die an ihrem oberen Ende durch Leitwalzen 36 allmählich abgeflacht wird. Der Durchmesser der Gasblase beträgt in der Regel 150 bis 1500 mm. Das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Walzen 32 und Abquetschwalzen 34 beträgt im allgemeinen 1:3 bis 1:4. In der Regel sind Blasendurchmesser und das Geschwindigkeitsverhältnis so aufeinander abgestimmt, daß sich in beiden Richtungen eine Streckung von 3:1 bis 5:1 und vorzugsweise von 4:1 ergibt. Durch stärkeres Strecken wird sowohl die Reißfestigkeit als auch die Schrumpfkraft erhöht. Hinter den Abquetschwalzen 34 wird der flache Schlauch 40 über Führungswalzen 42 der Walze 44 zugeführt und aufgewickelt. Die Stärke des fertigen Schlauches beträgt in der Regel 0,008 bis 0,076 mm.

Der Blasenhalb soll in das heiße Wasser eintauchen, da die Blase sonst nicht richtig aufgeblasen werden

kann oder zu leicht platzt. Im allgemeinen finden 50 bis 95% und vorzugsweise 70 bis 95% der Ausdehnung im Wasser und der Rest an der als Kühlmedium dienenden Luft statt. Durch Aufschlitzen des Schlauches erhält man dann die Folie.

Bei dem in Fig. 2 dargestellten Verfahren wird von einem aufgeblasenen Schlauch ausgegangen, der zwischen dem Spritzkopf 4 und den Abziehwalzen 54 aufgeblasen wird. Die Abziehwalzen 54 laufen mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 1,5 bis 6 m/Min., wobei der stranggepreßte Schlauch in Querrichtung um 50 bis 200% und in Längsrichtung um 50 bis 300% vorgestreckt wird. Das obere Blasenende wird von Leitwalzen 56 flachgedrückt, worauf der erhaltene Schlauch gemäß Fig. 1 weiterbehandelt wird.

Die Bestrahlung in der Kammer 20 kann unter Luft, jedoch vorzugsweise in Stickstoff, Argon, Helium oder einem anderen inerten Gas oder zur Verbesserung der Bedruckbarkeit oder Undurchlässigkeit in einer Chlorgasatmosphäre erfolgen.

Beispiel 1

Unter Verwendung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung wurde Polyäthylen (Molekulargewicht 20 000, Dichte 0,916) mit einer Strangpreß-Förderleistung von 27 kg/h bei 150° C zu einem 0,25 mm dicken Schlauch von 98 mm Durchmesser stranggepreßt. Die Düse mit einem Durchmesser von 102 mm war 5,1 cm über dem Wasserbad von 15° C angeordnet. Die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen 10 betrug 7 m/Min.; die Längsdehnung zwischen Düse 4 und Klemmwalzen 10 betrug 200%. Der Rohschlauch wurde fünfzehnmal durch den Strahl eines bei 1 MV arbeitenden Elektronenbeschleunigers hindurchgeführt und erhielt dabei eine Dosis von etwa $12 \cdot 10^6$ REP. Die Kammertemperatur lag bei 21° C, die des Heißwasserbades bei 94° C. Die Umfangsgeschwindigkeit der Förderwalzen 32 und Abquetschwalzen 34 betrug 7,3 bzw. 21,9 m/Min. Die Luftblase 38 hatte in ihrer Mitte einen Durchmesser von 445 mm. Die Ausdehnung der Blase fand zu 85% unter Wasser statt. Die Querdehnung betrug 5:1 und die Längsdehnung 2:1. Der fertige Schlauch wies eine Wandstärke von etwa 0,018 mm auf.

Ein derart bestrahlter und zweidimensional heißgestreckter Polyäthylenfilm wies folgende Eigenschaften auf:

| | |
|---|-------------|
| Reißfestigkeit bei 21° C (kg/cm ²) | 700 |
| Reißfestigkeit bei 93° C (kg/cm ²) | 210 |
| Dehnbarkeit bei 21° C (%) | 100 |
| Siegelfähigkeit (° C) | 150 bis 315 |
| Querschrumpfung bei 96° C (%) | 50 |
| Längsschrumpfung bei 96° C (%) | 35 |
| Schrumpfkraft bei 96° C (kg/cm ²) | 21 |
| Durchsichtigkeit (% Trübung) | 2,5 |
| Glanz (% diffuse Reflexion) | 0,7 |
| Sauerstoffdurchlässigkeit (cm ³ /24 h/m ² /atm/0,01 mm) | 15 240 |
| Naßdampfdurchlässigkeit (g/24 h/1000 cm ² /0,01 mm) | 4,7 |

Beispiel 2

Der gemäß Beispiel 1 erhaltene Rohschlauch wurde hinter den Klemmwalzen 10 auf eine Walze aufgespult und die Walze bei gleichzeitiger konzentrischer Anordnung einer zylindrischen Kobalt-60-Quelle in eine

heiße Kammer gebracht. Die Walze wurde 133 Stunden mit 90 000 REP/h bestrahlt und erhielt auf diese Weise eine mittlere Dosis von $12 \cdot 10^6$ REP. Danach wurde der Schlauch über die Förderwalzen 32 in das heiße Bad eingeführt und genau wie bei Beispiel 1 aufgebläht.

Beispiel 3

Unter Verwendung eines Polyäthylens gemäß Beispiel 1 wurde das erfindungsgemäße Verfahren an einem biaxial vorgestreckten Rohschlauch mit der in Fig. 2 beschriebenen Vorrichtung durchgeführt. Es wurde bei 149°C mit einer Strangpreß-Förderleistung von 13,6 kg/h ein 0,152 mm dicker Schlauch von 152 mm Durchmesser stranggepreßt, wobei der Düsendurchmesser 51 mm betrug. Die Blase 52 wurde bei Raumtemperatur in Luft geblasen, wobei die Abquetschwalzen 53 zehn Blasendurchmesser von der Düsenoberfläche entfernt angeordnet wurden. Die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen 54 betrug 3,4 m/Min. Durch eine Leitung wurde Luft in die Blase eingeführt, um dort einen Druck von etwa 12,7 cm Wassersäule aufrechtzuerhalten. Der Schlauch wurde dann mit einer Dosis von etwa $10 \cdot 10^6$ REP bei 21°C bestrahlt und in einem Bad von 93°C zu einer Luftblase mit einem Durchmesser von 533 mm gestreckt. Die Umfangsgeschwindigkeit der Förderwalzen 32 und Abquetschwalzen 34 betrug 3,5 bzw. 12,2 m/Min. Quer- und Längsdehnung betrugen 3,5:1. Der 0,013 mm dicke fertige Schlauch hatte ähnliche Eigenschaften wie das gemäß Beispiel 1 gewonnene Erzeugnis, jedoch eine Reißfestigkeit bei 93°C von 140 kg/cm², ein Dehnvermögen bei 21°C von 150% und ein Schrumpfvermögen bei 96°C in Querrichtung von 30% und in Längsrichtung von 40%.

Beispiel 4

Eine 1,27 mm dicke Polyäthylenfolie wurde bei Zimmertemperatur mit Elektronen bestrahlt, zwischen Einklemmvorrichtungen festgehalten, auf etwa 110°C bis zur Klarheit erhitzt und zwecks Aufrechterhaltung der Klarheit um 800% längsgestreckt; die Folie wurde während des nachfolgenden langsamen Abkühlens auf Zimmertemperatur unter dieser Spannung gehalten, um Schrumpfung und Verlust an Klarheit zu vermeiden.

Es zeigte sich, daß die Folie 3,75 Sekunden, vorzugsweise sogar 7,5 Sekunden lang dem Elektronenstrahl ausgesetzt werden mußte, um sie zufriedenstellend bei 110°C unter Spannung halten zu können. Das verwendete Gerät lieferte je 0,75 Sekunden Behandlungszeit eine Dosis von $2 \cdot 10^6$ REP.

Beispiel 5

Eine 0,889 mm starke Polyäthylenfolie (Molekulargewicht etwa 21 000) wurde bei Zimmertemperatur mit einer Dosis von $20 \cdot 10^6$ REP bestrahlt und anschließend etwas über den Klarheitspunkt erwärmt, zwischen Klemmvorrichtungen eingespannt und um 900% gedehnt, wobei sich seine Breite auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes verringerte. Danach wurde die Folie immer noch unter Spannung langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierbei ergab sich der erstaunliche Effekt, daß die Folie nicht wieder durchscheinend wurde oder etwa nur durchsichtig blieb, sondern sogar außerordentlich kristallklar wurde.

Durch 15 Minuten langes Erwärmen auf 93°C stieg die auf 0,356 mm verringerte Stärke der Folie um etwa 5,9%, während sich bei 79°C keine Dimensionsänderungen ergaben.

Eine Probe dieser klaren Folie wurde ohne Spannung bei Zimmertemperatur mit weiteren $50 \cdot 10^6$ REP bestrahlt und anschließend 15 Minuten lang auf 93°C erhitzt, ohne daß sich ihre Abmessungen änderten. Die Kristallklarheit blieb beim nachfolgenden langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten.

Beispiel 6

Ein etwa 1,02 mm dickes Polyäthylenblatt (Molekulargewicht etwa 20 000) wurde bei Zimmertemperatur wie im Beispiel 8 mit einer Dosis von $20 \cdot 10^6$ REP bestrahlt, anschließend an allen vier Seiten eingespannt und bis zur vollen Klarheit erhitzt (etwa 110°C) und in diesem Zustand zunächst um 220% in Längsrichtung, dann um 220% in Querrichtung gestreckt und schließlich unter Spannung langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Lösen der Klemmvorrichtungen blieb die Folie klar.

Beispiel 7

Ein 4,216 mm starkes Polyäthylenblatt (Molekulargewicht 21 000) wurde bei Zimmertemperatur mit einer Dosis von $20 \cdot 10^6$ REP bestrahlt, auf 120°C über den Klarheitspunkt erwärmt und sechsmal durch Kalandrierwalzen von etwa 82°C geleitet, um die Folie gleichzeitig in Längs- und Querrichtung zu strecken und dabei in zwei Richtungen auszurichten. Der gegenseitige Abstand der Kalandrierwalzen wurde allmählich verringert, um die Stärke des Polyäthylens langsam auf 2,159 mm zu reduzieren. Die Walzenabstände wurden in fünf Durchläufen von 1,524 bis 0,940 mm verringert. Die dann mit Wasser abgeschreckte, gestreckte Folie war ungewöhnlich klar; Abmessungen der Probe änderten sich dabei wie folgt:

| | Blatt vor dem Kalandrieren | Blatt nach dem Kalandrieren | Änderung |
|--------|----------------------------|-----------------------------|----------|
| Länge | 34 mm | 50 mm | 47% |
| Breite | 33 mm | 46 mm | 39% |

Durch Kalandrieren der heißen und klaren Folie kann das Strecken des Polyäthylenblattes unter die 100%-Grenze verringert werden, um die gewünschte Klarheit bei Zimmertemperatur zu erzeugen. Wird die Folie jedoch nicht bis zur völligen Klarheit erhitzt, so vergrößert sich die Längsdehnung und verringert sich die Querdehnung, wie im nachfolgenden Beispiel ausgeführt ist.

Beispiel 8

Eine weitere Polyäthylenfolie wurde nach der Bestrahlung nur auf 93°C erwärmt und anschließend wie oben sechsmal bei 82°C kalandriert. Die Abmessungen der Probe änderten sich dabei wie folgt:

| | Blatt vor dem Kalandrieren | Blatt nach dem Kalandrieren | Änderung |
|--------|----------------------------|-----------------------------|----------|
| Länge | 33 mm | 78 mm | 136% |
| Breite | 33,5 mm | 42 mm | 25% |

Das sich hierbei ergebende Blatt war ganz klar.

409 537/531

Anstatt das Polyäthylen zu Beginn durch Heißkalandern in einer Richtung zu strecken, kann auch durch zweimaliges Walzen in zwei zueinander senkrechten Richtungen gestreckt werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Tendenz zur Rückkehr in den ursprünglichen Zustand bei auf 93° C erwärmen, aber nicht abgeschreckten Proben mit wachsender Vorbestrahlungsdosis zunimmt, was zu erwarten war. Überraschenderweise zeigen die abgeschreckten Proben jedoch eine umgekehrte Tendenz und ergaben überhaupt bei allen angewandten Dosen eine wünschenswert niedrige Neigung, in den Ausgangszustand zurückzukehren. Offensichtlich wird eine Schrumpfung des Polyäthylens in Längs-, Quer- oder in beiden Richtungen normalerweise von einer Stärkezunahme begleitet, so daß das Gesamtvolumen des Blattes praktisch konstant bleibt. Weiterhin wurde festgestellt, daß man kristallklares, blasenfreies Polyäthylen herstellen kann, wenn das Polyäthylen unter seinem Umwandlungspunkt, an dem es die notwendige Festigkeit besitzt, zuerst mit einer bestimmten Mindestdosis bestrahlt und dann in der vorbeschriebenen Weise durch Wärmeeinwirkung gestreckt wird.

Die Beständigkeit der Klarheit bei weiterer Bestrahlung nach dem Strecken macht sich zuerst bei einer Dosis von $20 \cdot 10^6$ REP stärker bemerkbar, und nimmt bei $52 \cdot 10^6$ REP nur noch gering zu. Bei noch höheren Dosen, beispielsweise bei $76 \cdot 10^6$ REP, vergrößert sich die Durchsichtigkeit nicht mehr, und das bestrahlte Polyäthylen bleibt trotz anschließender Erwärmung auf den Umwandlungspunkt und darauf folgendem Abkühlen und/oder Wiedererwärmen zwecks Verformung so wasserklar wie das Ausgangsprodukt. Bei einer Gesamtbestrahlung von über $200 \cdot 10^6$ REP nimmt das Polyäthylen eine bleibende Bernsteinfärbung an.

Die nachfolgende Tabelle II zeigt, daß das beschriebene Verfahren besser zur Herstellung von klarem, bestrahltem Polyäthylen geeignet ist als das Kaltkalandern, sofern man Filme herstellen will, die sich durch Erwärmung in ihren Abmessungen nicht ändern und deren Schrumpfung man besser überwachen will. Als Ausgangsmaterial für alle in der Tabelle aufgeführten Proben diente ein Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von etwa 20 000. Bei der kaltkalandrierten Probe wurde die Materialstärke von 3,937 mm auf etwa 0,762 mm herabgesetzt und die Folie anschließend bei Zimmertemperatur bestrahlt. Bei der heißgestreckten Probe wurde die Polyäthylenfolie am Umwandlungspunkt von 0,889 auf 0,356 mm ausgezogen und anschließend langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das kalte Kalandern erfolgte bei dieser Probe bei Zimmertemperatur.

Tabelle II

| Dosis | Schrumpfung nach 15 Minuten in einem Ofen von | | | |
|------------------------------------|--|--------|--------|---------|
| | 66° C | 79° C | 93° C | 107° C |
| Vor der Bestrahlung kalt kalandert | | | | |
| 0 | 9,3 % | 35 % | — | 168,0 % |
| $20 \cdot 10^6$ REP | 9,3 % | 34,4 % | — | 350,0 % |
| $40 \cdot 10^6$ REP | 1,9 % | 14,8 % | 41,2 % | 241,0 % |
| $52 \cdot 10^6$ REP | 1,9 % | 10,0 % | 41,4 % | 251,0 % |
| $76 \cdot 10^6$ REP | 0,0 % | 6,7 % | 26,7 % | 191,0 % |
| $100 \cdot 10^6$ REP | 0,0 % | 6,2 % | 24,8 % | 170,0 % |
| $200 \cdot 10^6$ REP | 0,0 % | 0,0 % | 14,3 % | 62,9 % |

Dosis

Schrumpfung nach 15 Minuten
in einem Ofen von

66° C | 79° C | 93° C | 107° C

Nach der Bestrahlung heißgestreckt

 $20 \cdot 10^6$ REP | 0,0 % | 0,0 % | 5,9 % | 44,1 %

Die heißgestreckte Probe ergab also bei einer sehr viel schwächeren Bestrahlung eine gesteuerte Schrumpfung beim Erwärmen. Zur Erzielung der gleichen Schrumpfung ist daher für ein nach der Bestrahlung heißgestrecktes Erzeugnis bei gleicher Bestrahlungsdosis eine höhere Temperatur erforderlich als für ein vor der Bestrahlung kaltgestrecktes Erzeugnis. Bei einer mit mehr als $76 \cdot 10^6$ REP bestrahlten Polyäthylenfolie entsteht eine zu starke Vernetzung, die die anschließende Weiterverarbeitung behindert, so daß meist mit schwächeren Dosen bestrahltes Polyäthylen kalandert oder unter Druck geformt wird.

Der in den Beispielen 4 bis 8 heißgestreckte und davor bestrahlte Film kann auf die genannten Weisen geformt werden, jedoch hat eine zweite Bestrahlung nach dem Strecken den Vorteil, daß man den Film, sofern keine Schrumpfung gewünscht wird, nicht mehr unter äußerer Spannung halten muß. Es können dann die verwendeten Klammern od. dgl. abgenommen werden, nachdem die Klarheit oder andere Eigenschaften gegen spätere physikalische Änderungen stabil geworden sind.

Die gewünschte Formgebung kann ohne Einbuße an Klarheit beispielsweise bei der selbstverständlich unter dem Schmelzpunkt des bestrahlten Erzeugnisses liegenden Umwandlungstemperatur des Ausgangspolyäthylens vorgenommen werden. Mit $50 \cdot 10^6$ REP oder mehr behandelte Polyäthylenfolien sind wie andere wärmehärtbare Harze zur Druck- und Vakuumnachformung geeignet. Das bestrahlte Polyäthylen soll 0,025 bis 6,35 mm dick sein, jedoch soll bei Stärken über 6,35 mm die Bestrahlungsspannung über 2 MV liegen. Eine 0,635 bis 3,175 mm starke Folie wird im allgemeinen beim Strecken auf 0,25 bis 1,27 mm geschwächt. Da Ozon häufig eine nachteilige Wirkung auf Polyäthylen hat, ist gute Ventilation oder Bestrahlung in inerter Gasatmosphäre empfehlenswert. Auch eine Bestrahlung im Vakuum ist manchmal von Vorteil.

Die nachfolgende Tabelle III gibt eine Gegenüberstellung der Eigenschaften eines erfindungsgemäß durch heißes Aufblasen und Recken mit eingeschalteter Bestrahlung (Dosis von $12 \cdot 10^6$ REP) gewonnenen Filmes gegenüber normal hergestelltem Polyäthylen.

Tabelle III

| | Heiß auf- geblasen | Heiß aufgeblasen, gereckt, bestrahlt |
|--|--------------------------|--|
| Reißfestigkeit bei Zimmertemperatur (kg/cm ²) | 140 | 560 |
| Reißfestigkeit bei 93° C (kg/cm ²) | 14 | 175 |
| Schrumpfkraft bei 96° C (kg/cm ²) | 0,7 | 28 |
| Glanz | schwach | ausgezeichnet |
| Durchsichtigkeit | schwach | ausgezeichnet |
| Sauerstoffdurchlässigkeit (cm ³ /24 h/m ² /at/0,01 mm) | 22 860 | 15 240 |
| Siegelfähigkeit | gut | ausgezeichnet |

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kunststoff-Folien, insbesondere des Schrumpfvermögens und der bleibenden Klarheit, bei welchem filmbildende Polyalkylene oder deren Pfropf- oder Mischpolymerisate stranggepreßt und die so gebildete Rohfolie abgekühlt, gestreckt und anschließend einer vernetzenden Behandlung durch Bestrahlung, vorzugsweise mit Elektronen, unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die so behandelte Folie nochmals aus einem warmen Bad heraus biaxial gestreckt und vor Nachlassen der Streckspannung gekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohfolie der Bestrahlung und nochmaligen Streckung in Schlauchform zugeführt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit Elektronen in einer Dosis von $2 \cdot 10^6$ bis $100 \cdot 10^6$ REP vorzugsweise bei Zimmertemperatur erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung unterhalb der Erweichungstemperatur der Folie vorgenommen und so lange durchgeführt wird, bis diese Erweichungstemperatur merklich ansteigt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bestrahlte Rohfolie bei Temperaturen über 65°C , vorzugsweise von 100 bis 150°C , und vorzugsweise um mindestens 100%, vorzugsweise um 250%, der ursprünglichen Länge heiß gestreckt wird und nach dem Abkühlen eine Stärke von 0,008 bis 0,076 mm aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlauch mittels eingeführter Druckluft mindestens auf den vierfachen Wert des ursprünglichen Schlauchdurchmessers und in der Längsrichtung durch Streckwalzen mindestens auf das Doppelte gestreckt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Hauptteil der Streckung in einem Bad mit inerter Flüssigkeit erfolgt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
 Französische Patentschriften Nr. 1 065 670,
 1 070 596, 1 110 319, 1 116 200, 1 132 482;
 belgische Patentschrift Nr. 524 876;
 britische Patentschrift Nr. 715 914;
 schweizerische Patentschrift Nr. 295 762;
 USA.-Patentschrift Nr. 2 452 080;
 Zeitschrift »Kunststoff-Rundschau«, 1958, Heft 1,
 S. 8 bis 11;
 Zeitschrift »Plastverarbeiter«, 1954, S. 374, 375.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

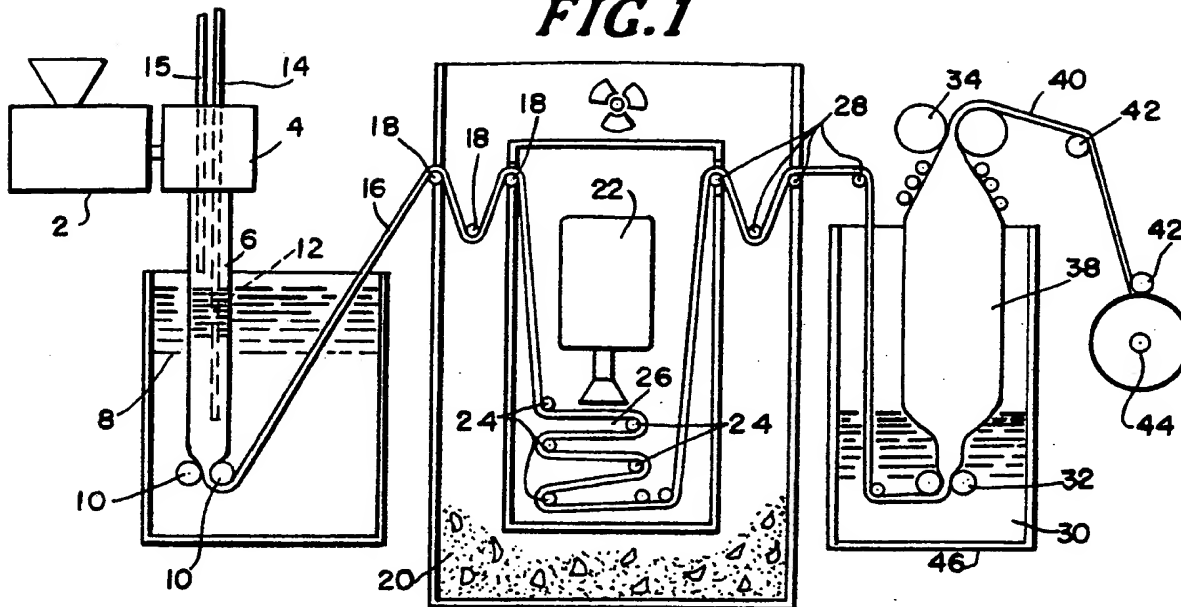


FIG. 2

